



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102395698 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201080019378. 6

C22C 49/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 01. 28

C01B 31/02 (2006. 01)

F02F 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102009009110. 6 2009. 02. 16 DE

PCT/EP2009/006737 2009. 09. 17 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/000519 2010. 01. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02010/091789 EN 2010. 08. 19

(71) 申请人 拜耳国际有限公司

地址 瑞士弗里堡

(72) 发明人 H·佐茨 M·德沃拉克 H·亚当斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 曹小刚 林森

(51) Int. Cl.

C22C 47/14 (2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 7 页

(54) 发明名称

发动机或发动机部件及其制造方法

(57) 摘要

在本文中公开了由金属,特别是 Al、Mg 或包含其中一种或多种的合金制成的发动机 52,特别是内燃机或喷气动力装置或发动机部件 54,56。该发动机或发动机部件由纳米粒子,特别是 CNT 增强的所述金属的复合材料制成,其中该增强金属具有包含被所述纳米粒子至少部分隔开的金属微晶的微结构。

1. 由金属,特别是 Al 或 Mg,或包含其中的一种或多种的合金制成的发动机 (52),特别是内燃机或喷气动力装置,或发动机部件 (54,56),其特征在于该发动机或发动机部件由纳米粒子,特别是 CNT,增强的所述金属的复合材料制成,其中该增强的金属具有包含至少部分被所述纳米粒子隔开的金属微晶的微结构。

2. 权利要求 1 的发动机部件 (54,56),所述发动机部件是所述发动机的汽缸盖 (56)、汽缸体 (54)、曲轴箱或活动部件之一。

3. 权利要求 1 或 2 的发动机或发动机部件,其中该复合物包含具有 1 纳米至 100 纳米,优选 10 纳米至 100 纳米或大于 100 纳米至至多 200 纳米的尺寸的金属微晶。

4. 前述权利要求之一的发动机或发动机部件,其中纳米粒子也包含在至少一些微晶内。

5. 前述权利要求之一的发动机或发动机部件,其中该复合材料的按重量计的 CNT 含量为 0.5 至 10.0%,优选 2.0 至 9.0%,最优选 3.0 至 6.0%。

6. 前述权利要求之一的发动机或发动机部件,其中该纳米粒子由 CNT 形成,其中至少一部分 CNT 具有由一个或多个卷绕石墨层构成的卷绕结构,各石墨层由两个或更多个石墨烯层相互叠加构成。

7. 前述权利要求之一的发动机或发动机部件,其中至少一部分所述纳米粒子在它们的外表面上官能化,特别是粗糙化。

8. 前述权利要求之一的发动机或发动机部件,其中该复合材料的 Vickers 硬度超过原始金属的 Vickers 硬度 40%或更多,优选超过 80%或更多。

9. 前述权利要求之一的发动机或发动机部件,其中该金属由 Al 合金形成,且该复合材料的 Vickers 硬度高于 250HV,优选高于 300HV。

10. 包含第一部件 (54)、第二部件 (56) 和连接第一和第二部件 (54,56) 的连接件 (58) 的发动机 (52),特别是内燃机或喷气动力装置,

其中第一和第二部件 (54,56) 中的至少一种是根据权利要求 1 至 12 之一的发动机部件,且

其中连接件 (58) 由纳米粒子增强的金属的复合材料制成,

其中所述第一和第二部件 (54,56) 中的所述至少一种的所述金属或金属合金与连接件 (58) 的金属组分相同或具有与连接件 (58) 的金属组分偏差小于 50mV,优选小于 25mV 的电化学势。

11. 权利要求 10 的发动机,其中由第一部件 (54)、第二部件 (56) 和连接件 (58) 组成的组中的至少两个成员由纳米粒子增强的金属或金属合金的复合材料制成但具有不同的纳米粒子浓度,其中

所述两个成员的按重量计的纳米粒子百分比数值优选相差所述数值的较高那个的至少 10%,更优选至少 20%。

12. 制造发动机部件 (54,56),特别是内燃机或喷气动力装置的部件的方法,包括下列步骤:

制造复合粉末材料,所述材料包含金属和纳米粒子,特别是碳纳米管 (CNT),

所述复合粉末粒子包含至少部分被所述纳米粒子相互隔开的金属微晶,和

将该复合粉末压实成最终发动机部件 (54,56) 或所述发动机部件 (54,56) 的坯件的步

骤。

13. 权利要求 12 的方法,其中压实该复合粉末的步骤包括热等静压制、冷等静压制、粉末挤出、粉末轧制或烧结。

14. 权利要求 12 或 13 的方法,其中该复合粉末粒子包含具有 1 纳米至 100 纳米,优选 10 纳米至 100 纳米或大于 100 纳米至至多 200 纳米的尺寸的轻金属微晶。

15. 权利要求 12 至 14 之一的方法,进一步包括通过机械合金化加工金属粉末和所述纳米粒子以形成所述复合粉末的步骤。

16. 权利要求 15 的方法,其中加工该金属粉末和纳米粒子以使纳米粒子也包含在至少一些微晶内。

17. 权利要求 12 至 16 之一的方法,其中所述金属是轻金属,特别是 Al、Mg 或包括其中一种或多种的合金。

18. 权利要求 12 至 17 之一的方法,其中由以平均尺寸大到足以由于低成尘可能而容易操作的缠结 CNT 附聚物粉末形式提供的碳纳米管 (CNT) 形成所述纳米粒子。

19. 权利要求 18 的方法,其中至少 95% 的 CNT 附聚物具有大于 100 微米的粒度。

20. 权利要求 18 或 19 的方法,其中 CNT 附聚物的平均直径为 0.05 和 5 毫米,优选 0.1 至 2 毫米,最优选 0.2 至 1 毫米。

21. 权利要求 12 至 20 之一的方法,其中该纳米粒子,特别是 CNT,的长径比大于 3,优选大于 10,最优选大于 30。

22. 权利要求 12 至 21 之一的方法,其中该复合材料的按重量计的 CNT 含量为 0.5 至 10.0%,优选 2.0 至 9.0%,最优选 3.0 至 6.0%。

23. 权利要求 12 至 22 之一的方法,其中该纳米粒子由 CNT 形成,其中至少一部分 CNT 具有由一个或多个卷绕石墨层构成的卷绕结构,各石墨层由两个或更多个石墨烯层相互叠加构成。

24. 权利要求 12 至 23 之一的方法,包含在机械合金化之前官能化,特别是粗糙化至少一部分纳米粒子的步骤。

25. 权利要求 24 的方法,其中该纳米粒子由多壁或多卷 CNT 形成,并通过对 CNT 施以高压,特别是 5.0MPa 或更高,优选 7.8MPa 或更高的压力以使至少一些 CNT 的至少最外层断裂来进行所述粗糙化。

26. 权利要求 12 至 25 之一的方法,其中进行加工以通过纳米粒子充分提高和稳定微晶的位错密度以提高复合材料和 / 或将其压实形成的发动机部件 (54,56) 的平均 Vickers 硬度以超过原始金属的 Vickers 硬度 40% 或更多,优选超过 80% 或更多。

27. 权利要求 12 至 25 之一的方法,其中进行加工以例如充分稳定位错和抑制晶粒生长,以使通过压实该复合粉末形成的发动机部件 (54,56) 的 Vickers 硬度高于原始金属的 Vickers 硬度,优选高于复合粉末的 Vickers 硬度的 80%。

28. 权利要求 15 至 27 之一的方法,其中使用包含研磨室 (44) 和作为研磨元件的球 (50) 的球磨机 (42) 进行机械合金化。

29. 权利要求 28 的方法,其中将球 (50) 加速至至少 5.0 米 / 秒,优选至少 8.0 米 / 秒,最优选至少 11.0 米 / 秒的速度。

30. 权利要求 28 或 29 的方法,其中研磨室 (44) 是静止的并通过旋转元件 (46) 的旋转

运动加速球 (50)。

31. 权利要求 30 的方法,其中所述旋转元件 (46) 的轴水平取向。

32. 权利要求 28 至 31 之一的方法,其中所述球 (50) 具有 3 至 8 毫米,优选 3 至 6 毫米的直径和 / 或由钢、 ZrO_2 或氧化钇稳定 ZrO_2 制成。

33. 权利要求 28 至 32 之一的方法,其中球 (50) 占据的体积 V_b 相当于 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$,其中

V_c 是研磨室 (44) 的体积, r_R 是旋转元件 (46) 的半径且 l 是在旋转元件 (46) 轴向上的研磨室 (44) 的长度。

34. 权利要求 28 至 33 之一的方法,其中在研磨室 (44) 内提供惰性气体,特别是 Ar、He 或 N_2 或真空环境。

35. 权利要求 28 至 34 之一的方法,其中 (金属 + 纳米粒子) 与球的重量比为 1 : 7 至 1 : 13。

36. 权利要求 12 至 35 之一的方法,其中金属粉末和纳米粒子的所述加工包含第一和第二加工阶段,

其中在第一加工阶段中,加工大部分或所有金属,和

在第二阶段中,加入纳米粒子,特别是 CNT,并同时加工金属和纳米粒子。

37. 权利要求 36 的方法,其中在第一加工阶段中已添加一部分纳米粒子以避免金属粘着。

38. 权利要求 36 和 37 之一的方法,其中第一阶段进行适合产生具有低于 100 纳米平均尺寸的金属微晶的时间,特别是 20 至 60 分钟。

39. 权利要求 36 至 38 之一的方法,其中第二阶段进行足以通过纳米粒子使微晶的微结构稳定化的时间,特别是 5 至 30 分钟。

40. 权利要求 36 至 39 之一的方法,其中第二阶段比第一阶段短。

41. 权利要求 30 至 40 之一的方法,其中在加工过程中,旋转元件 (46) 的旋转速度周期性上升和下降。

42. 权利要求 12 至 41 之一的方法,其中所述纳米粒子由以 CNT 粉末形式提供的 CNT 形成,所述方法进一步包括通过使用乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯和苯中的一种或多种作为碳给体的催化碳气相沉积制造所述 CNT 粉末的步骤。

43. 权利要求 42 的方法,其中该催化剂包含 Fe、Co、Mn、Mo 和 Ni 中的两种或更多种元素。

44. 权利要求 42 和 43 之一的方法,其中所述制造 CNT 粉末的步骤包括使用包含摩尔比为 2 : 3 至 3 : 2 的 Mn 和 Co 的催化剂在 500°C 至 1000°C 下催化分解 C_1-C_3 - 碳化氢的步骤。

45. 权利要求 12 至 44 之一的方法,进一步包括通过将液体金属或合金喷雾雾化到惰性气氛中来形成作为该复合材料的金属成分的金属粉末的步骤。

46. 权利要求 12 至 45 之一的方法,进一步包括钝化最终复合材料的步骤。

47. 权利要求 46 的方法,其中将复合材料装载到钝化室中并在逐渐添加氧气的同时在其中搅拌,以氧化该复合材料。

48. 由金属,特别是 Al、Mg 或 Ti 或包含其中一种或多种的合金制成的齿轮,其特征在

于该齿轮由纳米粒子,特别是 CNT,增强的所述金属的复合材料制成,其中该增强的金属具有包含至少部分被所述纳米粒子隔开的金属微晶的微结构。

49. 权利要求 48 的齿轮,其中该复合物是如权利要求 3 至 9 之一中进一步定义的复合物。

发动机或发动机部件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由金属,特别是轻金属,如 Al、Mg 或包含其中一种或多种的合金制成的发动机,特别是内燃机或喷气动力装置或其部件。本发明还涉及其制造方法。

背景技术

[0002] 传统上,已由铸铁,特别是灰铁制造内燃机,这些材料仍主要用在现有汽车发动机制造中。但是,在继续努力限制燃料消耗时,发动机制造中的大致趋势是朝向轻金属发动机,特别是基于铝和镁合金的那些,它们能节省车辆总重量中的相当一部分并因此有助于保持低燃料消耗。

[0003] 轻金属,如铝或镁用于发动机时遇到的主要困难是它们的比较差的热稳定性,这造成被称作“蠕变”的现象。例如,在铝基发动机中,都由铝合金制成的缸体和汽缸盖用在高扭矩下紧固的钢螺丝相互连接,以用极高的力将缸体和汽缸盖相互压在一起。高连接力是确保发动机腔的气密性所必须的,尽管在其中产生极高气压。高连接力在轻金属发动机部件,如缸体和汽缸盖,与用于连接它们的螺丝之间产生相当大的结合应力。

[0004] 当发动机部件的温度在发动机运行过程中提高时,在最高结合应力区中诱发“蠕变现象”,由于蠕变,结合应力不可逆地降低。也就是说,甚至在发动机冷却和蠕变停止后,也未恢复原始结合应力。因此,在发动机的更长使用过程中,缸体和汽缸盖之间的结合应力和因此连接力降低,并由此降低由其封闭的体积的气密性。

[0005] 在进一步努力限制燃料消耗时,发动机本身的效率提高。本领域中的另一趋势是在内燃机中使用更小的工作体积但填充进气至更高压力。如果发动机在高气压下运行,更难确保气密性,因此发动机部件之间的高连接力变得越来越重要。因此本发明的目的是提供能避免上述问题的发动机或其部件。

[0006] 本发明的目的还在于提供制造适合以适中成本大规模生产的发动机或发动机部件的方法。

发明内容

[0007] 为了满足上述目的,由金属,特别是 Al、Mg 或包含其中一种或多种的合金制造发动机或发动机部件,其中该发动机或发动机部件由纳米粒子,特别是 CNT 增强的所述金属的复合材料制成,其中该增强的金属具有包含被所述纳米粒子至少部分隔开的金属微晶的微结构。在本文中,该化合物优选包含具有 1 纳米至 100 纳米,优选 10 纳米至 100 纳米,或大于 100 纳米至至多 200 纳米的金属微晶。

[0008] 下面为简化起见,具体提到 CNT 作为所述纳米粒子。但是相信,当使用具有高纵横比的其它类型的纳米粒子,特别是无机纳米粒子,如碳化物、氮化物和硅化物时,也可以实现类似效果。因此,只要适用,本文做出的关于 CNT 的每一公开也适合未进一步提到的具有高纵横比的其它类型的纳米粒子。

[0009] 构成该连接件的材料的结构具有新颖和令人惊讶的作用,即通过纳米粒子 (CNT)

稳定金属微晶的微结构。特别地,已经观察到,由于 CNT 沿小的,优选纳米级金属微晶的晶界定位,可以抑制位错运动并可以通过 CNT 稳定金属中的位错。由于纳米级微晶的极高表面 / 体积比,这种稳定化非常有效。此外,如果使用通过固溶硬化增强的合金作为金属成分,可以通过与 CNT 的接合或互锁稳定混合晶体或固溶体的相。相应地,对于与均匀并优选各向同性分散的 CNT 结合的小金属微晶观察到出现的这种新颖作用在本文中被称作“纳米稳定化”或“纳米固定”。纳米稳定化的另一方面在于,CNT 抑制金属微晶的晶粒生长。

[0010] 尽管纳米稳定化当然是微观(或甚至纳米级)作用,其能够制造作为中间产物的复合材料并由其进一步制造具有前所未有的宏观机械性质的最终发动机或发动机部件。首先,该复合材料具有明显高于纯金属部件的机械强度。

[0011] 另一令人惊讶的技术效果是该复合材料以及由其制成的发动机部件的提高了的高温稳定性。例如,已经观察到,由于通过 CNT 使纳米微晶纳米稳定化,可以在接近该金属的一些相的熔点的温度下保持位错密度和与其相关的提高的硬度。这意味着可以显著降低现有轻金属发动机遇到的蠕变问题。如果发动机的两个部件通过连接件以高连接力连接,甚至在高温下的长期运行过程中也可以保持连接件与发动机部件之间的结合应力,因此可以在长时间运行过程中确保发动机的连接力和因此气密性。这对现代高效内燃机尤其重要,其中将进气填充至极高压且其中目前难以实现持久的充足气密度。

[0012] 另一重要的技术效果在于,由于 CNT,与金属内容物本身相比可以显著提高该复合材料的热导率,这能更有效耗散过量热并由此使发动机部件的温度峰值保持适中。因此,这也避免上述蠕变问题。

[0013] 在本发明的一些实施方案中,纳米粒子不仅被 CNT 部分相互隔开,一些 CNT 也包含或嵌在微晶中。可以将此视为 CNT 像“头发”那样从微晶上突出。这些嵌入的 CNT 被认为在压实该复合材料时以压力和 / 或热形式供应能量时防止晶粒生长和内部弛豫,即防止位错密度降低方面发挥重要作用,并确保压实的材料的热稳定性。使用如下所述类型的机械合金化技术,可以制造含嵌入的 CNT 的尺寸低于 100 纳米的微晶。在一些情况下,取决于 CNT 的直径,在尺寸 100 纳米至 200 纳米的微晶中嵌入 CNT 可能更容易。特别地,借助嵌入的 CNT 的额外稳定化作用,已经发现纳米稳定化对尺寸 100 纳米至 200 纳米的微晶也非常有效。

[0014] 在铝作为发动机部件的金属组分的情况下,本发明能避免目前在高强度 Al 合金的情况下遇到的许多问题,例如在腐蚀方面。也就是说,如果纯铝或铝合金用作发动机部件的复合材料的金属成分,则可以提供铝基复合材料,其由于纳米稳定化作用而具有与如今可得的最高强度铝合金相当或甚至更高的强度和硬度,其也由于纳米稳定化而具有提高的高温强度并可用于阳极氧化。如果使用高强度铝合金作为本发明的复合材料的金属,甚至可进一步提高该化合物的强度。

[0015] 此外,通过充分调节该复合材料中的 CNT 百分比,可以将机械性质调节至所需值。因此,可以制造具有相同金属组分但不同 CNT 浓度和因此不同机械性质的材料,它们具有相同电 - 化学势并因此在相互连接时不容易腐蚀。这不同于现有技术,后者在需要不同机械性质时需要使用不同合金,且其中相应地,在使不同合金接触时腐蚀始终是一个问题。

[0016] 本发明还提供包含第一部件、第二部件和连接第一和第二部件的连接件的发动机,如内燃机或喷气动力装置,其中所述第一和第二部件中的至少一个是根据上述实施方

案的发动机部件。在许多情况下,该连接件必须具有与待由此连接的第一和第二部件不同,特别是更优异的机械性质。例如,目前典型使用高强度钢螺丝连接发动机的轻金属部件。照惯例,这意味着连接件会由具有所需机械性质的与第一和 / 或第二部件的金属或金属合金不同的金属或金属合金制成以补偿例如要连接的两个部件的不同热膨胀系数。但是,由于第一和第二部件与连接件之间的化学势通常不同,该连接件充当部件的电化元件,由此在电解质存在下造成接触腐蚀。

[0017] 为了避免这一问题,根据本发明的一个实施方案,该连接件还由纳米粒子增强的金属的复合材料制成。由于可通过纳米粒子的含量调节本发明的连接件的机械性质,在许多情况下可以在连接件中使用与要由此连接的发动机部件中相同的金属组分并仍获得适当不同的机械性质。由此可以可靠地避免一方面第一和 / 或第二部件与另一方面连接件之间的接触腐蚀。

[0018] 事实上,第一和 / 或第二部件与连接件的金属组分不必相同,但实际上各自的化学势相互偏离小于 50mV,优选小于 25mV 通常是足够的。

[0019] 总之,由于在这种实施方案中可以控制连接件的纳米粒子含量而非所用金属含量以调节所需机械性质,这种额外的自由度可有利地用于提供使用从电化学角度看与要连接的发动机部件相容并仍提供所需机械性质的连接件(其由于纳米粒子含量而非常不同于要连接的发动机部件)的发动机中的材料连接。

[0020] 确实已经发现,拉伸强度和硬度可以与复合材料中的 CNT 含量大致成比例地在宽范围内改变。对轻金属,如铝而言,已经发现 Vickers 硬度随 CNT 含量几乎线性提高。在高于大约 10.0 重量%的 CNT 含量下,该复合材料变得极硬和脆。相应地,根据所需机械性质,0.5 至 10.0 重量%的 CNT 含量是优选的。特别地,2.0 至 9.0%的 CNT 含量极其有用,因为其允许制造具有优异强度以及纳米稳定化的上述优点,特别是高温稳定性的复合材料。

[0021] 如上解释,根据本发明的一个方面,不必使用不同金属组分而是通过改变纳米粒子含量,可以专门调节连接第一和第二发动机部件的连接件的机械性质。相同原理当然也适用于第一和第二发动机部件本身,它们各自可由包含金属或金属合金和纳米粒子的复合材料制成,且其中这两个部件的机械性质可由于纳米粒子的不同含量而不同。在一个优选实施方案中,第一和第二部件的按重量计的纳米粒子数值相差所述数值的较高那个的至少 10%,优选相差至少 20%。因此,如果纳米粒子重量百分比为第一部件是 5%和第二部件是 4%,则百分比数值相差所述数值的较高那个的 20%。

[0022] 要提到,复合的金属 /CNT 材料本身例如来自 US 2007/0134496 A1、JP 2007/154 246 A、WO 2006/123 859 A1、WO 2008/052 642、WO 2009/010 297 和 JP 2009/030 090。在经此引用并入本文的优先权申请 PCT/EP2009/006 737 中做出其详述。

[0023] 也在优先权申请 PCT/EP2009/006 737 中,给出关于 CNT 制造的现有技术的综述,其同样经此引用并入本文。

[0024] 当要制造基于 CNT 增强的金属的发动机部件时,现有技术中出现与处理 CNT 时可能的暴露相关的问题(参见例如 Baron P.A. (2003) "Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single Walled Carbon Nanotube Material",NIOSH DART-02-191 Rev. 1.1,2003 年 4 月;Maynard A.D. 等人 (2004) "Exposure To Carbon Nanotube Material:Aerosol Release During The Handling Of Unrefined Singlewalled

Carbon Nanotube Material”, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 67 :87-107 ;Han, J.H. 等人 (2008) ‘Monitoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in Carbon Nanotube Research Facility’, Inhalation Toxicology, 20 :8, 741-749)。

[0025] 根据一个优选实施方案,通过提供平均尺寸大到足以由于低成尘可能而确保容易操作的缠结 CNT- 附聚物粉末形式的 CNT,可将此减至最低。在此,优选至少 95% 的 CNT- 附聚物具有大于 100 微米的粒度。CNT- 附聚物的平均直径优选为 0.05 至 5.0 毫米,优选 0.1 至 2.0 毫米,最优选 0.2 至 1.0 毫米。

[0026] 相应地,容易在将暴露可能减至最低的情况下处理与该金属粉末一起加工的纳米粒子。由于附聚物大于 100 微米,它们容易通过标准过滤器过滤,并可以预计到根据 EN 15051-B 的低可吸入尘污。此外,由这种大尺寸附聚物构成的粉末具有可倾倒性和可流动性,以致容易处理该 CNT 源材料。

[0027] 尽管可能预计乍一看可能难以在以毫米级的高缠结附聚物形式提供它们的同时在纳米级尺度均匀分布 CNT,但本发明人已经证实,使用机械合金化——其是金属和 CNT 粒子的反复形变、分级和焊接过程,实际上可实现整个化合物中的均匀和各向同性分散。实际上,如下文参照优选实施方案解释的那样,缠结结构和大 CNT- 附聚物的使用甚至有助于在高动能下机械合金化时保持 CNT 的完整性。

[0028] 此外, CNT 的长径比,也称作纵横比,优选大于 3,更优选大于 10,最优选大于 30。CNT 的高纵横比再次有助于金属微晶的纳米稳定化。

[0029] 在本发明的一个有利实施方案中,至少一部分 CNT 具有由一个或多个卷绕石墨层构成的卷绕结构,各石墨层由两个或更多个石墨烯层相互叠加构成。在本申请的优先权日后公开的 DE 10 2007 044 031 A1 中首次描述了这种类型的纳米管。这种新型 CNT 结构被称作“多卷”结构以将其与由单卷绕石墨烯层构成的“单卷”结构区分。多卷和单卷 CNT 之间的关系因此类似于单壁和多壁圆柱形 CNT 之间的关系。多卷 CNT 具有螺旋形横截面并通常包含 2 或 3 个石墨层(各含 6 至 12 个石墨烯层)。

[0030] 多卷型 CNT 已被发现格外适合上述纳米稳定化。其原因之一在于,多卷 CNT 具有不沿直线延伸但具有弯曲或扭结的多弯形状的趋势,这也是它们倾向于形成高缠结 CNT 的大附聚物的原因。形成弯曲缠结结构的这种趋势有利于形成与微晶互锁并稳定微晶的三维网络。

[0031] 多卷结构如此适合纳米稳定化的另一原因被认为是当该管象打开的书页那样弯曲时各个层倾向于扇形展开,由此形成与微晶互锁用的粗糙结构,这又被认为是缺陷稳定化的机制之一。

[0032] 此外,由于多卷 CNT 的各个石墨烯和石墨层明显具有从 CNT 的中心向外周的连续拓扑而没有任何间隙,这又能使其它材料更好更快插入管结构中,因为与如 Carbon 34, 1996, 1301-03 中所述的单卷 CNT 相比或与如 Science 263, 1994, 1744-47 中所述的具有洋葱型结构的 CNT 相比可供应更多开放边缘以形成插层物的入口。

[0033] 在一个优选实施方案中,至少一部分纳米粒子在机械合金化之前官能化,特别是粗糙化。当纳米粒子由多壁或多卷 CNT 形成时,可如下进行粗糙化:通过如下文参照具体实施方案解释的那样对 CNT 施以高压,如 5.0MPa 或更高,优选 7.8MPa 或更高的压力以使至少

一些 CNT 的至少最外层断裂。由于纳米粒子的粗糙化,进一步提高与金属微晶的互锁效应和因此纳米稳定化。

[0034] 在一个优选实施方案中,进行金属粒子和纳米粒子的加工以通过纳米粒子充分提高和稳定微晶的位错密度以提高复合材料的平均 Vickers 硬度以超过原始金属的 Vickers 硬度 40%或更多,优选超过 80%或更多。

[0035] 也进行加工以充分稳定位错,即抑制位错运动,和抑制晶粒生长,以使通过压实该复合粉末形成的连接件的 Vickers 硬度高于原始金属的 Vickers 硬度并优选高于复合粉末的 Vickers 硬度的 80%。

[0036] 优选通过造成球磨机的球的许多高动能撞击来产生高位错密度。优选地,在球磨机中将球加速至至少 8.0 米/秒,优选至少 11.0 米/秒的速度。这些球可通过剪切力、摩擦和碰撞力与加工的材料相互作用,但碰撞对通过塑性变形转移给该材料的总机械能的相对贡献随球的动能提高而提高。因此,球的高速度是优选的,以造成高速率动能撞击,这又造成微晶的高位错密度。

[0037] 优选,球磨机的研磨室是静态的,并通过旋转元件的旋转运动加速球。这种设计能通过以充足旋转频率驱动旋转元件以使其顶端以上述速度运动来简单有效地将球加速至 8.0 米/秒、11.0 米/秒或甚至更高的上述速度。这不同于例如具有转鼓的普通球磨机或行星式球磨机,其中球的最大速度典型仅为 5.0 米/秒。使用静态研磨室和从动旋转元件的设计也容易按规模缩放,意味着相同设计可用于尺寸极其不同的球磨机,从实验室类型的磨机到用于在工业规模下的高生产量机械合金化的磨机。

[0038] 优选,旋转元件的轴水平取向,以将重力对球和加工材料的影响都降至最低。

[0039] 在一个优选实施方案中,球具有 3.0 至 8.0 毫米,优选 4.0 至 6.0 毫米的小直径。在这种小球直径下,球之间的接触区接近点形,由此造成极高形变压力,这又有利于形成金属中的高位错密度。

[0040] 球的优选材料是钢、 ZrO_2 或氧化钇稳定 ZrO_2 。

[0041] 机械合金化的品质还取决于研磨室的球填充程度以及球与加工材料的比率。如果球占据的体积大致相当于旋转元件未触及的室体积,则可实现良好的机械合金化结果。因此,优选选择球的填充程度以使球占据的体积 V_b 相当于 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$, 其中 V_c 是研磨室的体积, r_R 是旋转元件的半径且 l 是在转子轴向上的研磨室长度。另外,加工材料,即(金属+纳米粒子)/球的重量比优选为 1 : 7 至 1 : 13。

[0042] 尽管高动能研磨在提高金属微晶中的位错密度方面有利,但高动能在实践中造成两个严重问题。第一问题在于,许多金属因其延性而容易粘着到球、室壁或旋转元件上,因此未被进一步加工。这对轻金属,如 Al 而言尤其如此。因此,没有完全加工的那部分材料没有该纳米稳定化 CNT-金属复合材料的所需品质,由其形成的产品的品质可能局部不足,这可能造成最终制品的破裂或失效。因此,非常重要的是,所有材料完全和均匀加工。

[0043] 在高动能下加工时遇到的第二问题在于, CNT 可能磨损或破坏以致与金属微晶的互锁效应,即纳米稳定化,不再存在。

[0044] 为克服这些问题,在本发明的一个优选实施方案中,金属和 CNT 的加工包括第一和第二阶段,其中在第一加工阶段中加工大部分或所有金属,在第二阶段中加入 CNT 并同时加工金属和 CNT。相应地,在第一阶段中,可以在加入 CNT 之前在高动能下将金属研磨至

100 纳米或更低的微晶尺寸,例如以便不在此研磨阶段中磨损 CNT。相应地,第一阶段进行适合产生具有 1 至 100 纳米平均尺寸金属微晶的时间,这在一个实施方案中据发现为 20 至 60 分钟。第二阶段随后进行足以使微晶的纳米结构稳定化的时间,这可通常仅花费 5 至 30 分钟。第二阶段的这种短时间足以进行 CNT 和金属的机械合金化并由此使 CNT 均匀分散在金属基质中,同时不破坏太多 CNT。

[0045] 为了避免第一阶段中的金属粘着,在第一阶段过程中已经添加一些 CNT 经证实非常有效,它们可随后充当研磨剂以防止金属组分粘着。这一部分 CNT 将被牺牲,因为其完全被磨碎并且没有任何显著的纳米稳定化作用。相应地,在第一阶段中添加的这部分 CNT 将保持尽可能小,只要其防止金属成分粘着即可。

[0046] 在进一步优选的实施方案中,在加工过程中,旋转元件的旋转速度周期性上升和下降。例如在 DE 196 35 500 中描述了这种技术并被称作“周期运行”。已经发现,通过用旋转元件的较高和较低旋转速度的交替周期进行加工,可以非常有效地防止加工过程中的材料粘着。本身例如从上文引用的专利中获知的该周期运行经证实非常可用于金属和 CNT 的机械合金化的该具体用途。

[0047] 制造连接件的方法还可包括制造 CNT 粉末形式的 CNT 作为源材料。该方法可包括通过使用乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯和苯中的一种或多种作为碳给体的催化碳气相沉积制造 CNT 粉末的步骤。该催化剂优选包含 Fe、Co、Mn、Mo 和 Ni 中的两种或更多种元素。已经发现,使用这些催化剂,可以以高收率形成 CNT,从而允许以工业规模生产。优选地,制造 CNT 粉末的步骤包括使用包含摩尔比为 2 : 3 至 3 : 2 的 Mn 和 Co 的催化剂在 500°C 至 1000°C 下催化分解 C₁-C₃- 碳化氢的步骤。借助催化剂、温度和碳给体的这种选择,可以以高收率,特别是以大附聚物形状和优选多卷形态制造 CNT。

[0048] 上文参照发动机部件解释的相同优点也适用于由与上文参照发动机部件描述的相同类型的材料制成的齿轮。

附图说明

[0049] 图 1 是显示高品质 CNT 的生产装置的示意图。

[0050] 图 2 是示意性显示由附聚的初级催化剂粒子生成 CNT- 附聚物的略图。

[0051] 图 3 是 CNT- 附聚物的 SEM 照片。

[0052] 图 4 是图 3 的 CNT- 附聚物的特写视图,显示高缠结 CNT。

[0053] 图 5 是显示用图 1 中所示的生产装置获得的 CNT- 附聚物的尺寸分布的图。

[0054] 图 6a 是官能化前的 CNT- 附聚物的 SEM 图像。

[0055] 图 6b 是相同 CNT- 附聚物在官能化后的 SEM 图像。

[0056] 图 6c 是显示官能化后的单 CNT 的 TEM 图像。

[0057] 图 7 是显示用于将液体合金喷雾雾化到惰性气氛中的装置的示意图。

[0058] 图 8a 和 8b 分别显示设计用于高能研磨的球磨机的截面侧视图和端视图。

[0059] 图 9 是显示通过高能研磨的机械合金化机制的概念图。

[0060] 图 10 是显示在周期运行模式中 HEM 转子的旋转频率 vs 时间的图。

[0061] 图 11a 以经过复合物粒子的横截面显示本发明的复合物的纳米结构。

[0062] 图 11b 与图 11a 相比显示从 WO 2008/052642A1 和 W02009/010297 A1 中获知的复

合材料的类似截面图。

[0063] 图 12 显示根据本发明的一个实施方案的复合材料的 SEM 图像,其中 CNT 嵌在金属微晶中。

[0064] 图 13 显示根据本发明的一个实施方案的发动机部件之间的材料连接的示意图。

具体实施方式

[0065] 为了有利于理解本发明的原理,现在参考附图中图示的优选实施方案并使用专门措辞描述其。但是,要理解的是,无意由此限制本发明的范围,如本发明所涉领域的技术人员现在或将来正常想到的那样考虑所述发动机或发动机部件、方法和用途中的这样的变动和进一步修改以及如本文所示的本发明的原理的这样的进一步应用。

[0066] 下面概括根据本发明的一个实施方案制造发动机部件的加工策略。为此,将解释制造成分材料和由成分材料制造复合材料的方法。也论述压实复合材料以形成发动机或发动机部件或其坯件的不同方式。

[0067] 在该优选实施方案中,该加工策略包括下列步骤:

[0068] 1.) 制造高品质 CNT,

[0069] 2.) CNT 的官能化,

[0070] 3.) 液体金属或合金喷雾雾化到惰性气氛中,

[0071] 4.) 金属粉末的高能研磨,

[0072] 5.) 通过机械合金化将 CNT 机械分散在金属中,

[0073] 6.) 压实金属 -CNT 复合粉末以形成发动机部件或其坯件,和

[0074] 7.) 进一步加工发动机部件或坯件。

[0075] 下面详细描述上述步骤的优选实施方案。

[0076] 1. 高品质 CNT 的制造

[0077] 在图 1 中,显示在流化床反应器 12 中通过催化 CVD 制造高品质 CNT 用的装置 10。通过加热装置 14 加热反应器 12。反应器 12 具有用于引入惰性气体和反应物气体的下方入口 16,用于从反应器 12 排出氮气、惰性气体和副产物的上方排出口 18,用于引入催化剂的催化剂入口 20,和用于排出在反应器 12 中形成的 CNT 的 CNT 排出口 22。

[0078] 在一个优选实施方案中,通过如从 DE 10 2007 044 031 A1 中获知的方法制造多卷型 CNT,其在本申请的优先权日后公开且其整个内容经此引用包含在本申请中。

[0079] 首先,在通过加热装置 14 将反应器 12 加热到 650°C 的同时在下方入口 16 中引入氮气作为惰性气体。

[0080] 接着,经由催化剂入口 20 引入催化剂。在此,该催化剂优选是基于 Co 和 Mn 的过渡金属催化剂,其中 Co 和 Mn 相对于彼此的摩尔比为 2 : 3 至 3 : 2。

[0081] 接着,在下方入口 16 引入包含作为碳给体的烃气体和惰性气体的反应物气体。在此,烃气体优选包含 C₁-C₃- 碳化氢。反应物和惰性气体的比率可以为大约 9 : 1。

[0082] 在 CNT 排出口 22 排出以 CNT 形式沉积的碳。

[0083] 典型地,将该催化剂材料研磨至 30 至 100 微米的尺寸。如图 2 中示意性显示的那样,许多初级催化剂粒子可以附聚并通过 CVD 使碳沉积在催化剂粒子表面上以使 CNT 生长。根据本发明的优选制造方法,如图 2 的右半边示意性显示的那样,CNT 在生长时形成长缠结

纤维的附聚物。至少一部分催化剂会留在 CNT- 附聚物中。但是,由于 CNT 的极快和有效生长,附聚物中的催化剂含量变得可忽略不计,因为附聚物的碳含量可最终高于 95%,在一些实施方案中甚至高于 99%。

[0084] 在图 3 中,显示由此形成的 CNT- 附聚物的 SEM 图像。该附聚物就“纳米标准”而言极大,具有大于 1 毫米的直径。图 4 显示 CNT- 附聚物的放大图,其中可以看见许多具有大长径比的高缠结 CNT。从图 4 中可以看出,CNT 具有“卷曲”或“扭结”形状,因为各 CNT 只有比较短的直段,在直段之间具有许多弯折和弯曲。据信,这种卷曲性或扭结性与在本文中被称作“多卷结构”的 CNT 的特有结构相关。该多卷结构是由一个或多个卷绕的石墨层构成的结构,其中各石墨层由两个或更多个石墨烯层相互叠加构成。在本申请的优先权日后公开的 DE 10 2007 044 031 A1 中首次报道了这种结构。

[0085] 下表 1 概括用图 1 的装置制成的高纯度多卷 CNT 的特有性质。

[0086]

性质	值	单位	方法
C- 纯度	> 95	wt %	灰化
游离无定形碳	—	wt %	TEM
平均外径	~ 13	nm	TEM
平均内径	~ 4	nm	TEM
长度	1- > 10	μm	SEM
堆密度	130-150	kg/m^3	EN ISO 60

[0087] 表 1

[0088] 要指出,CNT 具有大于 95 重量%的相当高的 C- 纯度。在 1 至 10 微米的长度下,平均外径也仅为 13 纳米,即 CNT 具有极高纵横比。另一显著性质是 130 至 150 千克 / 立方米的高堆密度。这种高堆密度极其有利于 CNT- 附聚物粉末的处理,并使其容易倾倒和有效储存。当该复合材料在工业规模上用于制造连接件时,这非常重要。

[0089] 可以以高生产量快速有效地生产具有表 1 的性质的 CNT- 附聚物。申请人甚至如今已具有每年生产 60 吨这种类型的 CNT- 附聚物的能力。

[0090] 表 2 概括了申请人也能生产(尽管生产力较低)的极高纯 CNT- 附聚物的相同性质。

[0091]

性质	值	单位	方法
C- 纯度	> 99	wt %	灰化
游离无定形碳	—	wt %	TEM

平均外径	~ 13	nm	TEM
平均内径	~ 4	nm	TEM
长度	1- > 10	μm	SEM
堆密度	140-230	kg/m^3	EN ISO 60

[0092] 表 2

[0093] 图 5 显示该 CNT- 附聚物的粒度分布图。横坐标代表以微米计的粒度,而纵坐标代表累积体积含量。从图 5 中的图可以看出,几乎所有 CNT- 附聚物都具有大于 100 微米的尺寸。这意味着可以通过标准过滤器过滤几乎所有 CNT- 附聚物。这些 CNT- 附聚物依据 EN 15051-B 具有低可吸入尘污。因此,本发明的优选实施方案中所用的特别大的 CNT- 附聚物实现 CNT 的安全和容易操作,在将该技术从实验室转化成工业规模时这又最重要。此外,由于大 CNT- 附聚物尺寸,该 CNT 粉末具有良好可倾倒性,这也极其有利于操作。因此,该 CNT- 附聚物能兼具宏观操作性质与纳米级材料特性。

[0094] 2. CNT 的官能化

[0095] 在一个优选实施方案中,在进行机械合金化之前将 CNT 官能化。官能化的目的是处理 CNT 以提高该复合材料中的金属微晶的纳米稳定化。在该优选实施方案中,通过将至少一些 CNT 的表面粗糙化来实现这种官能化。

[0096] 在本文中,对如图 6a 中所示的 CNT- 附聚物施以 100 千克 / 平方厘米 (9.8MPa) 的高压。在施加这种压力时,如图 6b 中所示,保持附聚物结构本身,即官能化 CNT 仍以附聚物形式存在,从而保持在低可吸入尘污和更易操作方面的上述优点。还发现,尽管 CNT 保持相同内部结构,但最外层 (一层或多层) 爆裂或破裂,由此产生如图 6c 中所示的粗糙表面。凭借该粗糙表面,提高 CNT 和微晶之间的互锁效应,这又提高纳米稳定化作用。

[0097] 3. 通过雾化生成金属粉末

[0098] 在图 7 中显示通过雾化生成金属粉末用的装置 24。装置 24 包含带有加热装置 28 的容器 26,在其中熔化要用作该复合材料的成分的金属或金属合金。将液体金属或合金倒入室 30 中并通过箭头 32 所示的氩气驱动气体经喷嘴组装件 34 挤入含惰性气体的室 36 中。在室 36 中,离开喷嘴组装件 34 的液体金属喷雾被氩气骤冷气体 38 骤冷,以使金属微滴快速固化并形成堆积在室 36 底部上的金属粉末 40。这种粉末构成用于制造根据本发明的一个实施方案的连接件的复合材料的金属成分。

[0099] 4. 金属粉末的高能研磨和 CNT 在金属中的机械分散

[0100] 为了由如第 1 节中所述制成并如第 2 节中所述官能化的 CNT 和由如第 3 节中所述制成的金属粉末形成复合材料,需要将 CNT 分散在金属内。在该优选实施方案中,这通过在图 8a 中的截面侧视图和图 8b 中的截面端视图中所示的高能磨机 42 中进行的机械合金化实现。高能磨机 42 包含研磨室 44,在其中安置具有许多旋转臂 48 的旋转元件 46 以使旋转轴水平延伸。尽管这没有显示在图 8 的示意图中,但旋转元件 46 连接到驱动装置上,以以高达 1,500RPM 或甚至更高的旋转频率驱动。特别地,旋转元件 46 可以以一定旋转速度从动以使各臂 48 的径向向外展开的末端相对于本身保持固定的研磨室 44 获得至少 8.0 米 /

秒,优选大于 11.0 米 / 秒的速度。尽管未显示在图 8 中,在研磨室 44 中提供大量球作为研磨元件。两个球 50 的特写视图显示在下面更详细描述图 9 中。在该实例中,球由钢制成并具有 5.1 毫米直径。或者,球 50 可以由 ZiO_2 或氧化钇稳定的所述 ZiO_2 制成。

[0101] 选择高能磨机 42 内的球填充程度以使球占据的体积相当于在旋转臂 48 可触及的圆柱形体积外的研磨室 44 的体积。换言之,球占据的体积 V_b 相当于 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l$, 其中 V_c 是研磨室 44 的体积, r_R 是旋转臂 48 的半径且 l 是轴向上的研磨室 44 的长度。在 DE 196 35 500、DE 43 07 083 和 DE 195 04 540 A1 中公开了类似的高能球磨机。

[0102] 参照图 9 解释机械合金化的原理。机械合金化是通过在研磨球 50 的高能碰撞下的反复变形、断裂和焊接处理粉末粒子 52 的方法。在机械合金化过程中,CNT- 附聚物解构且金属粉末粒子碎裂,通过这种方法,使单 CNT 分散在金属基质中。由于球的动能呈平方关系取决于速度,主要目的是将球加速至 10 米 / 秒或甚至更高的极高速度。本发明人已经使用高速频闪 cinematography 分析球的动力学并可以证实球的最大相对速度大致相当于旋转臂 48 的顶端的最大速度。

[0103] 尽管在所有类型的球磨机中都对加工的介质施以碰撞力、剪切力和摩擦力,但在更高动能下,碰撞传递的能量的相对量提高。在本发明的构架中,优选的是,在施加到加工的介质上的总机械功中,碰撞的相对贡献尽可能高。由于这一原因,图 8 中所示的高能球磨机 42 优于普通转筒-球磨机、行星式球磨机或磨碎机,因为可达到的球的动能更高。例如,在行星式球磨机中或在磨碎机中,球的最大相对速度典型为 5 米 / 秒或更低。在通过研磨室的旋转使球运动的转筒-球磨机中,球的最大速度取决于研磨室的旋转速度和尺寸。在低旋转速度下,球以所谓的“小瀑布 (cascade) 模式”运动,其中摩擦和剪切力占主导。在较高旋转频率下,球运动进入所谓的“大瀑布 (cataract) 模式”,其中球在自由落体模式下因重力加速,因此最大速度取决于球磨机的直径。但是,甚至对可得的最大转筒-球磨机而言,最大速度也几乎不超过 7 米 / 秒。因此,如图 8 中所示的具有静止研磨室 44 和从动旋转元件 46 的 HEM 设计是优选的。

[0104] 当在高动能下加工金属粉末时,这具有与该复合材料的强化相关联的两个作用。第一作用是降低微晶尺寸。根据 Hall-Petch 方程式,屈服应力 σ_y 与微晶直径 d 的平方根成反比提高,即 $\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$, 其中 K_y 是材料常数且 σ_0 是完美晶体的屈服应力,或换言之,完美晶体的抗位错运动性。因此,通过降低微晶尺寸,可以提高材料强度。

[0105] 由于高能碰撞而对金属的第二作用是归因于微晶中的位错密度提高的加工硬化作用。位错积聚,相互作用并充当显著阻碍它们运动的销定点或障碍。这又导致材料的屈服强度 σ_y 提高和延性随之降低。

[0106] 算术上,屈服强度 σ_y 和位错密度 ρ 之间的相关性可如下表示: $\sigma_y = G \cdot \alpha \cdot b \cdot \sqrt{\rho}$, 其中 G 是剪切模量, b 是 Burger's 矢量且 α 是材料特异性常数。

[0107] 但是,许多金属,特别是轻金属,如铝,具有相当高的延性,这导致难以通过高能研磨加工。由于高延性,金属可能倾向于粘在研磨室 44 的内壁或旋转元件 46 上并可能由此未完全研磨。可以使用研磨助剂,如硬脂酸等抵消这种粘着。在相同发明人的 WO 2009/010297 中解释了 CNT 本身可充当避免金属粉末粘着的研磨剂。但是,当金属粉末和 CNT 以足以将金属微晶尺寸降至 100 纳米或更低的能量和持续时间同时研磨时, CNT 容易受损至极大损

害所设想的纳米稳定化的程度。

[0108] 根据一个优选实施方案,因此在两个阶段中进行高能研磨。在第一阶段中,加工金属粉末和仅一部分 CNT 粉末。这种第一阶段进行适合产生平均尺寸低于 200 纳米,优选低于 100 纳米的金属微晶的时间,通常 20 至 60 分钟。在这种第一阶段中,添加能够防止金属粘着的最低量的 CNT。这种 CNT 作为研磨剂牺牲,即其在最终复合材料中没有显著的纳米稳定化作用。

[0109] 在第二阶段中,加入剩余 CNT 并进行 CNT 和金属的机械合金化。在这种阶段中,如图 3 和图 6b 中所示的微观附聚物需要分解成单 CNT,后者通过机械合金化分散在金属基质中。在实验中已经证实,通过高能研磨,实际上可以容易解构 CNT 合金,这在其它分散方法中会难以实现。还已经观察到,在第二阶段中在金属基质中加入的 CNT 的完整性极好,由此实现纳米稳定化作用。关于金属基质中解开的 CNT 的完整性,相信使用更大尺寸的附聚物甚至有利,因为附聚物内的 CNT 在一定程度上被外部 CNT 保护。

[0110] 此外,在第一阶段中,旋转元件 46 的旋转速度优选如图 10 的计时图中所示周期性上升和下降。如图 10 中所示,以交替周期控制旋转速度,即在 1,500rpm 下的高速周期持续 4 分钟和在 800rpm 的低速周期持续 1 分钟。旋转速度的这种周期性调节被发现防止粘着。在 DE 196 35 500 中已描述了这种周期操作并已成功用在本发明的构架中。

[0111] 通过上述方法,可以获得粉末复合材料,其中具有高位错密度和低于 200 纳米,优选低于 100 纳米的平均尺寸的金屬微晶被均匀分布的 CNT 至少部分隔开和微稳定化。图 11a 显示根据本发明的一个实施方案的复合材料粒子的切面。在图 11a 中,金属成分是铝,CNT 是在如上述第 1 节中所述的方法中获得的多卷型。从图 11a 中可以看出,复合材料以位于 CNT 网状结构中的纳米级金属微晶的各向同性分布为特征。与此相反,图 11b 中所示的 WO 2008/052642 的复合材料具有非各向同性的层结构,造成非各向同性的机械性质。

[0112] 图 12 显示由其中分散着 CNT 的铝构成的复合材料的 SEM 图像。在用数字①标示的位置,可以看见沿微晶边界延伸的 CNT 的实例。CNT 将各微晶相互隔开并由此有效抑制微晶的晶粒生长和稳定位错密度。在用参考符号②标示的位置,可以看见包含或嵌在纳米微晶内并像“头发”那样从纳米微晶表面上突出的 CNT。据信,在上述高能研磨过程中已将这些 CNT 像针那样压入金属微晶中。据信,嵌在或包含在各个微晶内的这些 CNT 在纳米稳定化作用中发挥重要作用,这又是该复合材料和由其形成的压实制品的优异机械性质和热稳定性的原因。

[0113] 在该优选实施方案中,在钝化容器(未显示)中对该复合粉末施以钝化处理。在这种钝化中,仍在真空下或在惰性气氛中从研磨室 42 中排出最终复合粉末并排放到钝化容器中。在该钝化容器中,缓慢搅拌该复合材料并逐渐添加氧气,以缓慢氧化该复合粉末。这种钝化进行得越慢,该复合粉末的总摄氧越低。

[0114] 粉末的钝化又有利于作为以工业规模制造成品或半成品的源材料的该粉末的操作。

[0115] 5. 复合材料粉末的压实

[0116] 该复合材料粉末随后用作通过粉末冶金法形成半成品或成品连接件用的源材料。特别地,已经发现本发明的粉末材料可以非常有利地通过冷等静压制(CIP)和热等静压制(HIP)进一步压制。或者,该复合材料可以在接近一些金属相的熔融温度的高温下通过热加

工、粉末研磨或粉末挤出进一步加工。已经观察到,由于 CNT 的纳米稳定化作用,该复合材料的粘度甚至在高温下也提高,以使该复合材料可通过粉末挤出或流动压制加工。也可以通过连续粉末轧制直接加工该粉末。

[0117] 本发明的复合材料的一个显著优点在于,在压实成品或半成品中可保持该粉末粒子的有益机械性质。例如,当使用多卷 CNT 和 Al5xxx 时,通过使用如上述第 4 节中所述的机械合金化法,获得具有大于 390 HV 的 Vickers 硬度的复合材料。显著地,甚至在将该粉末材料压实后, Vickers 硬度也保持在大于该值的 80%。换言之,由于稳定了纳米结构,各个复合粉末粒子的硬度可基本转移至压实制品。在本发明之前,压实制品中这样的硬度是不可能的。

[0118] 6. 发动机

[0119] 图 13 示意性显示包含第一部件 54、第二部件 56 和连接第一和第二部件的连接件 58 的内燃机的一部分。在此,第一部件 54 是缸体的一部分,第二部件 56 是汽缸盖的一部分,它们通过连接件 58 相互连接。

[0120] 在这种用途中,理想连接件会具有高机械强度、高热稳定性和轻重量。不幸地,如上所述,现有技术的轻金属合金,如高强度 Al- 合金具有小重量和高机械强度,但没有提供热稳定性。由于上述原因,由这种高强度铝合金制造连接件也困难和昂贵。此外,即使发现具有所需机械性质的合适的金属合金,进一步的问题在于连接件与第一和第二部件每一之间的电势会不同,这在合适的电解质存在下会造成接触腐蚀。

[0121] 但是,在图 13 的材料连接 52 中,使用根据本发明的一个实施方案的连接件 58,其能够通过纳米粒子,特别是 CNT 的含量而非通过所用金属部分来控制连接件 58 的机械性质。相应地,可以在第一和第二部件 54、56 各自和连接件 58 中使用相同金属组分制造材料连接 52,其中基于上述纳米稳定化作用通过纳米粒子含量提供连接件 58 的所需机械性质,以使部件 54、56 和连接件 58 之间不存在伽伐尼电势差。由此,可以在不损害连接件 58 的机械性质的情况下可靠地防止接触腐蚀。

[0122] 实践中,材料连接 52 中涉及的所有金属组分不必都相同,只要电势的差足够低以防止预计使用过程中的接触腐蚀。在许多情况下,如果化学势的差小于 50mV,优选 25mV,可以避免接触腐蚀。

[0123] 为了提供发动机的气密性,缸体 54 和汽缸盖 56 需要用高连接力连接,意味着连接件 58,即螺丝在高扭矩下紧固,由此造成螺丝 58 的螺纹与发动机部件 54、56 之间的高结合应力。如果基于 Al 或 Mg 的普通轻金属或轻金属合金用于缸体 54 和汽缸盖 56,那么如果发动机 52 在运行下变热,该材料会倾向于蠕变。由于蠕变,结合应力松弛,且汽缸盖 56 和缸体 54 之间的连接力不可逆地降低。尽管蠕变过程通常缓慢进展,但连接力在发动机寿命中可能显著降低,因此损害发动机 52 的气密性,由此造成发动机 52 的降低的效率。

[0124] 使用通过纳米粒子增强的本发明的发动机部件 54,56,由于上述纳米稳定化作用,可以极大提高热稳定性。相应地,可以防止材料蠕变和避免上述问题。尽管在该优选实施方案中,螺丝 58 也会由纳米稳定化的轻金属制成,但请注意,当用普通高强度钢螺丝连接纳米稳定化的发动机部件 54,56 时,已可解决在结合应力下的蠕变问题。

[0125] 进一步指出,材料连接中的蠕变仅是发动机中的轻金属缺乏热稳定性时遇到的一个问题,还要指出,在发动机或发动机部件中使用纳米粒子增强的金属具有与优异的机械

性质相关的额外优点,尤其是在强度和杨氏模量方面。

[0126] 尽管在附图和上文的说明书中详细展示和规定了优选的示例性实施方案,但这些应被视为纯示例性的而非限制本发明。在这方面要指出,仅展示和规定了优选的示例性实施方案,且应该保护目前或将来在所附权利要求的保护范围内的所有变动和修改。

[0127] 附图标记

[0128] 10 催化 CVD 装置

[0129] 12 流化床反应器

[0130] 14 加热装置

[0131] 16 下面入口

[0132] 18 上方排出口

[0133] 20 催化剂入口

[0134] 22 排出口

[0135] 24 用于通过雾化生成金属粉末的装置

[0136] 26 容器

[0137] 28 加热装置

[0138] 30 室

[0139] 32 氩气驱动气体

[0140] 34 喷嘴组装件

[0141] 36 室

[0142] 38 氩气激冷气体

[0143] 40 金属粉末

[0144] 42 高能磨机

[0145] 44 研磨室

[0146] 46 旋转元件

[0147] 48 旋转元件 46 的臂

[0148] 50 研磨球

[0149] 52 材料连接

[0150] 54 缸体

[0151] 56 汽缸盖

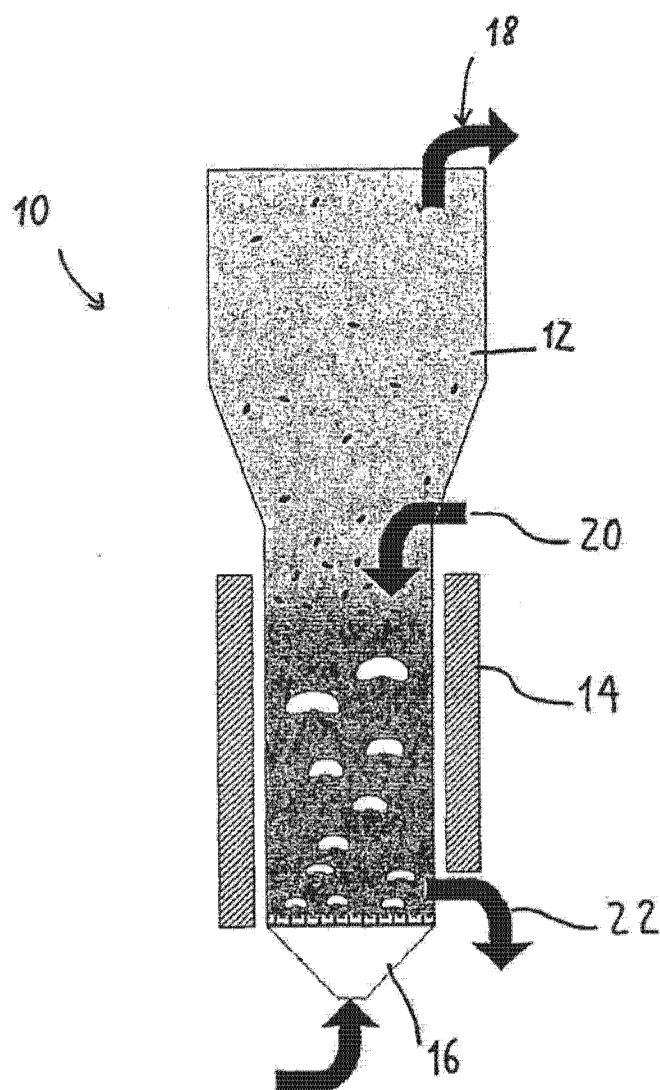


图 1

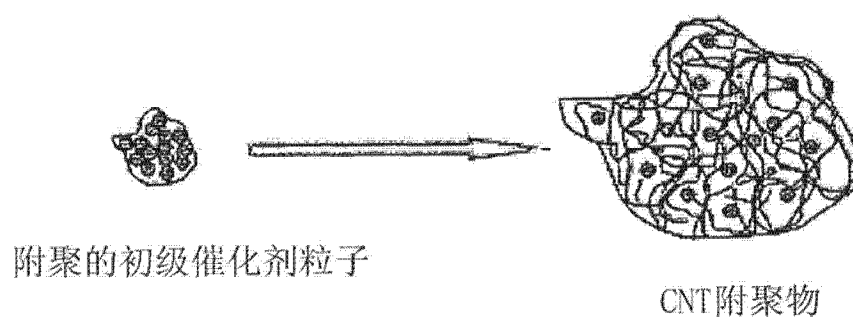


图 2

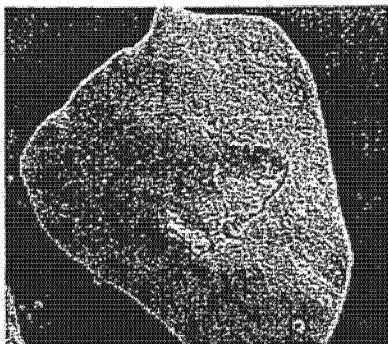


图 3

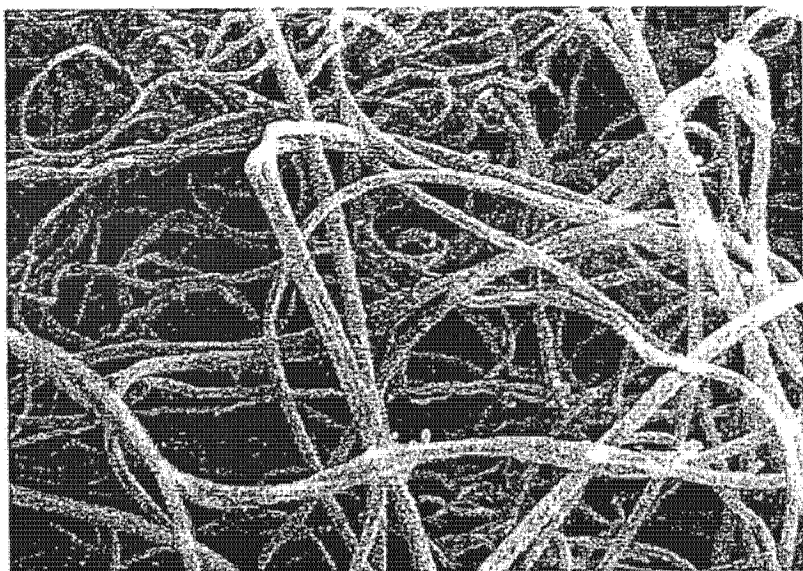


图 4

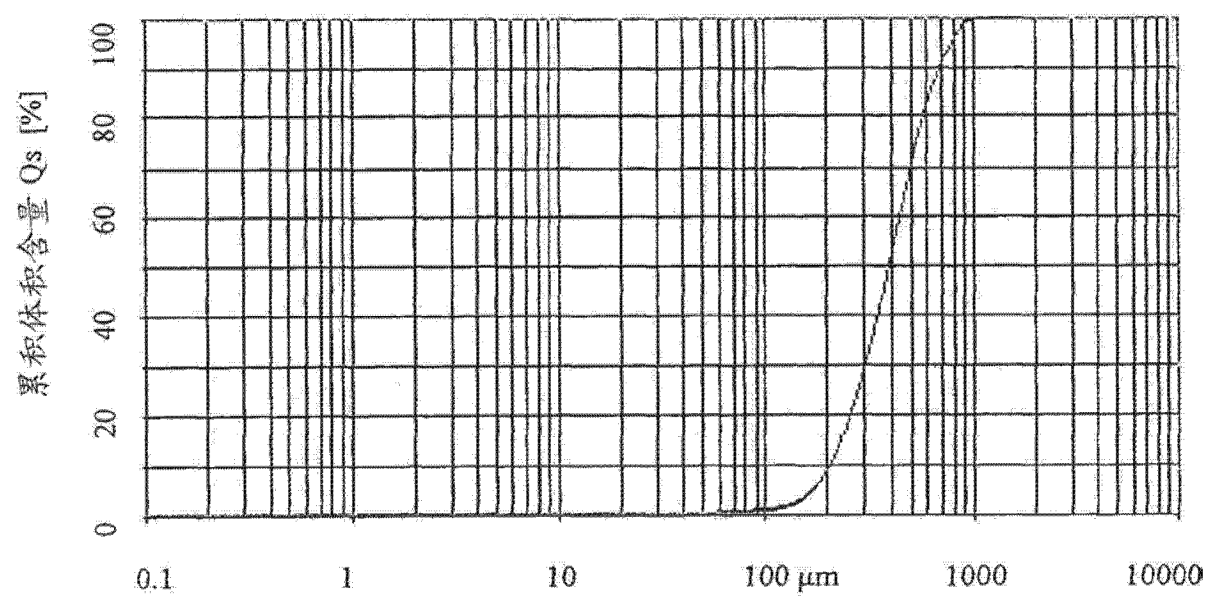


图 5

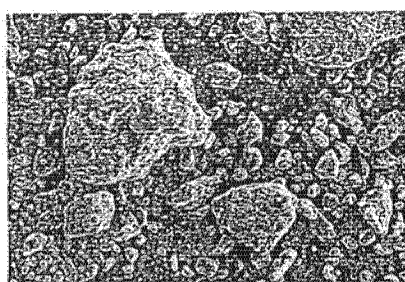


图 6c

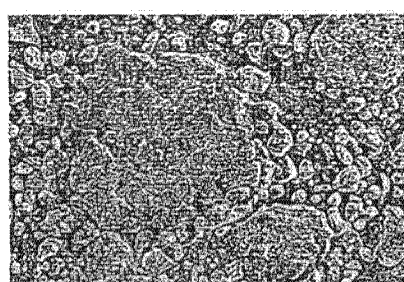


图 6b

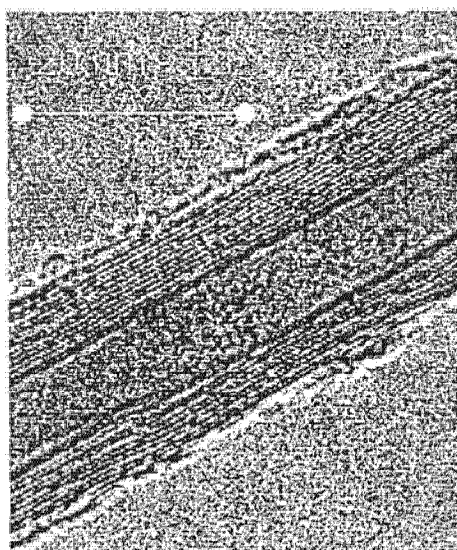


图 6c

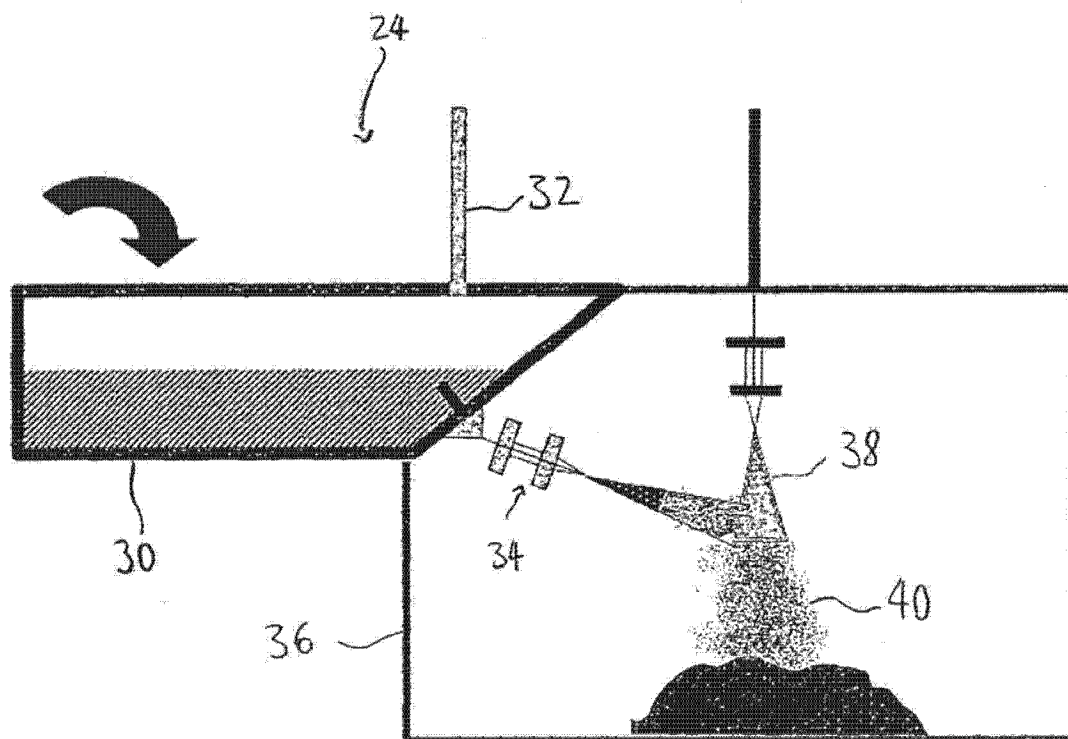


图 7

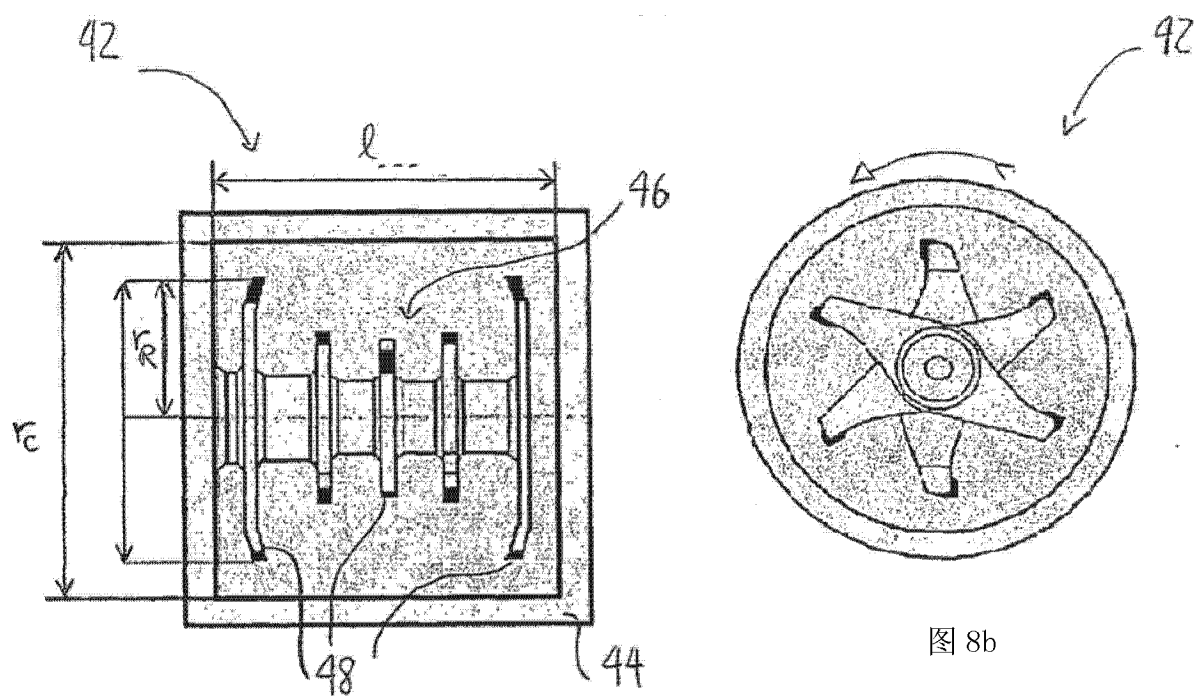


图 8a

图 8b

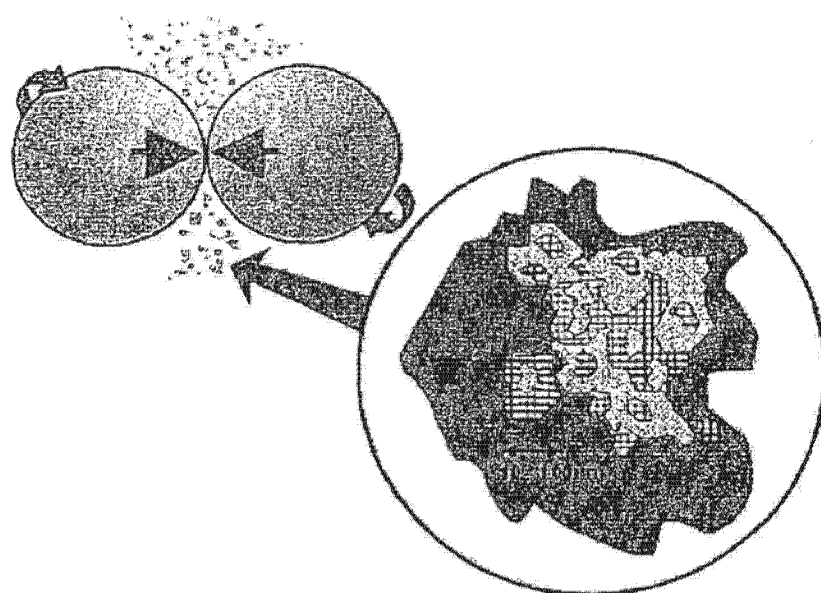


图 9

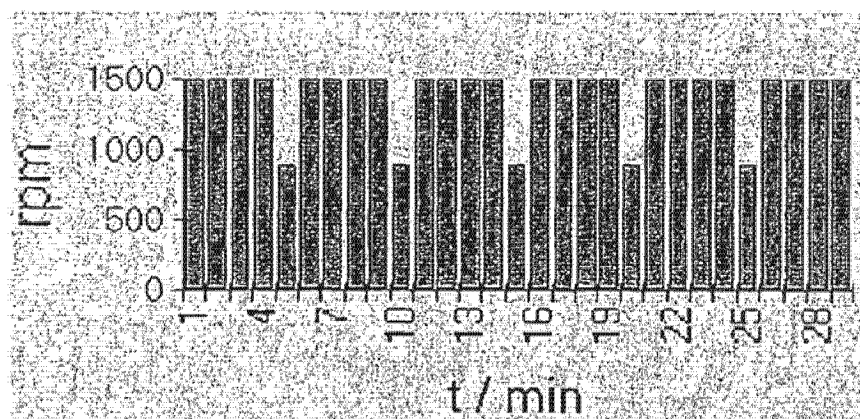


图 10

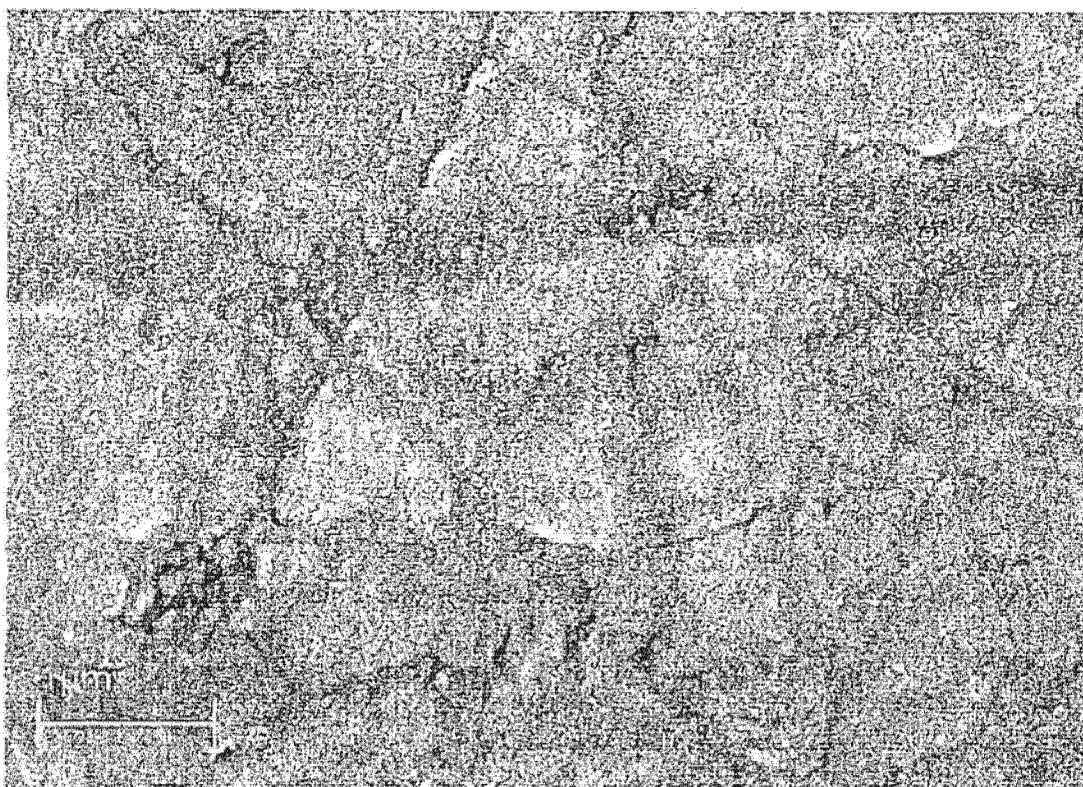


图 11a



图 11b

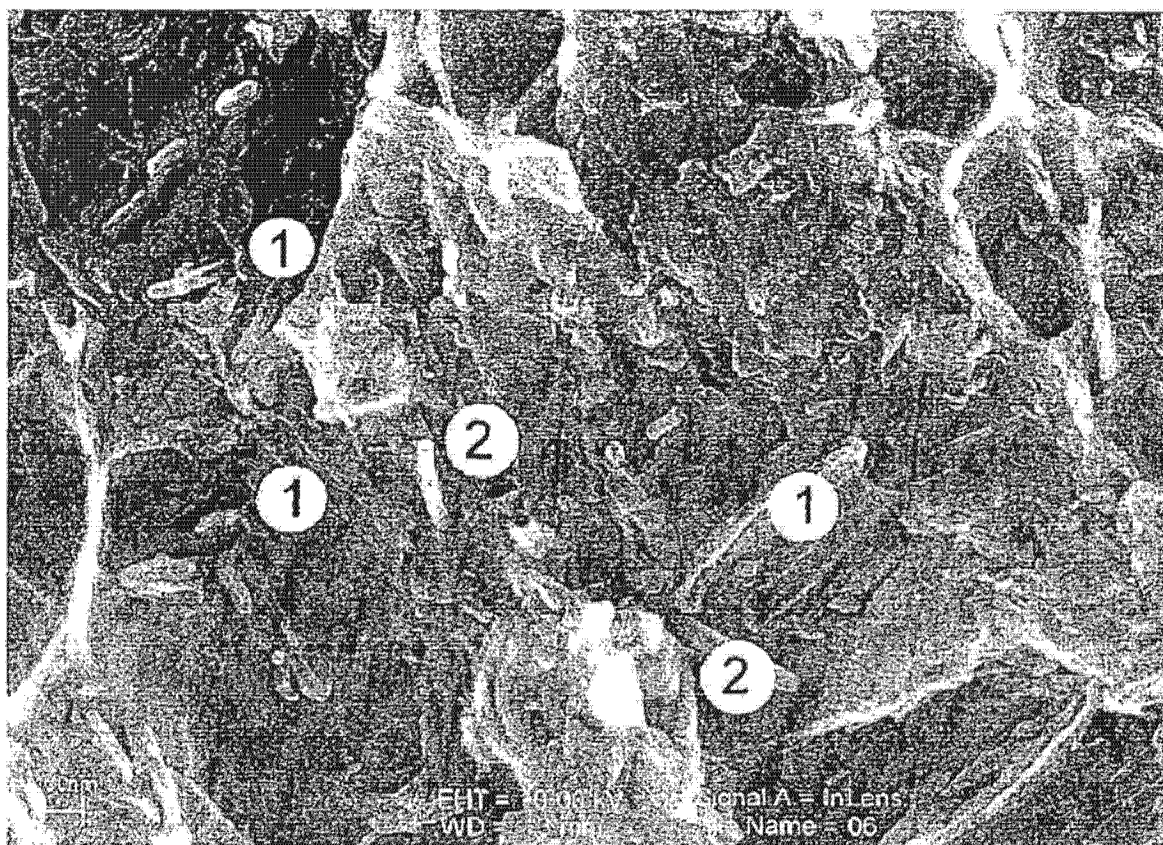


图 12

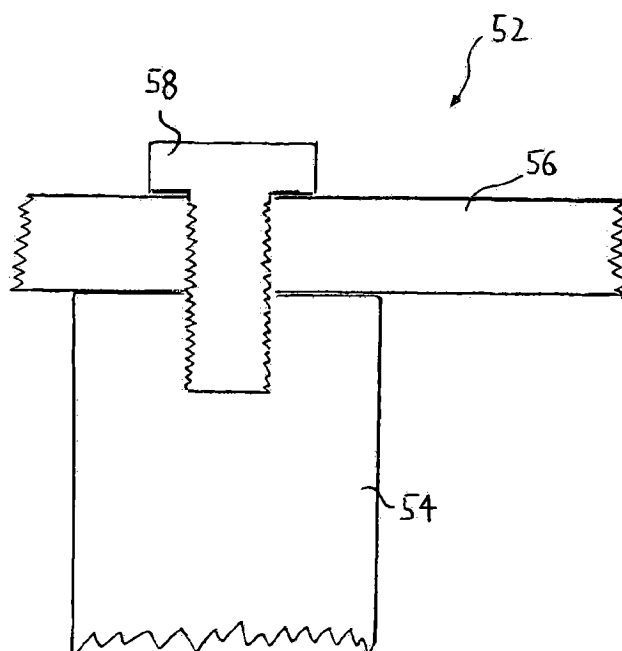


图 13